

树脂对稠油污水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的 吸附动力学及机理研究

詹咏¹, 许颖¹, 董滨², 谢加才³, 蒋生健⁴

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092;

3. 中国石油辽河油田分公司, 辽宁 盘锦 124010; 4. 中国石油辽河油田分公司欢喜岭采油厂, 辽宁 盘锦 124114)

摘 要: 随着国内油田稠油的不断开采和水资源的日趋紧张, 需要将稠油污水进行软化处理和回收利用。根据稠油污水的特性, 分别对大孔强酸树脂、大孔弱酸树脂、凝胶强酸树脂、大孔氨基磷酸树脂和大孔亚氨基二乙酸树脂这五种常用树脂进行了静态筛选实验, 并且进行了动力学研究, 得出拟二级反应动力学模型能更好地描述树脂对稠油污水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的吸附行为。由模型结果可知, 吸附速率同时受粒内扩散和液膜扩散的影响, 但粒内扩散是吸附速率的主要控制步骤。

关键词: 稠油污水; 软化; 离子交换树脂; 吸附

中图分类号: TE992.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)04-0102-05

Study on kinetics and mechanism of adsorption for Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater by resins

ZHAN Yong¹, XU Ying¹, DONG Bin², XIE Jiaca³, JIANG Shengjian⁴

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Liaohe Oilfield Co. Ltd, Petro, China, Panjin 124010, China; 4. Glad Ridge Production of Liaohe Oilfield Co. Ltd, PetroChina, Panjin 124114, China)

Abstract: with the continuous mining of heavy oil in domestic oilfield and shortage of water resources, the effective treatment and recycling of heavy oil wastewater are urgent. According to the characters of heavy oil wastewater, the kinetics of the sorption of humic acid onto five macro porous adsorption resins in aqueous solution was investigated in batch experiments. The experiments showed that the pseudo second - order equation could describe the sorption process of Ca^{2+} and Mg^{2+} in heavy oil wastewater. However, from the model we can conclude that the adsorption rate was controlled by film diffusion and particle diffusion simultaneously, but particle diffusion was the key step of the adsorption rate.

Key words: heavy oil wastewater; softening; ion exchange resin; adsorption

随着国内油田稠油的开采, 稠油污水量不断增加, 稠油污水中离子复杂, 如不加以处理必然会造成大量剩余污水无法回注地层, 从而造成水资源的浪费以及对其他水体的污染, 为了节约水资源以及保护环境, 急需将稠油污水进行有效的处理甚至反复应用。目前, 国内外处理稠油污水的常用方法有盐析、酸化、化学混凝、药剂电解、活性炭吸附或超滤(反渗透)等处理技术^[1-3]。但是这些处理方法普遍存在运行费用高、处理不彻底等问题, 我国最近几

年开始逐步采取将稠油污水回注锅炉的方法, 即蒸汽吞吐驱油^[4], 此种方法要求对稠油污水进行深度处理以达到锅炉水质标准, 而对于锅炉水质要求最为苛刻的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量, 雷乐成等^[4]、侯士兵等^[5]人采用 D113 大孔弱酸阳离子交换树脂处理稠油污水, 发现可以达到蒸汽热采锅炉对进水水质硬度的要求。

为了降低污水的硬度, 根据稠油污水的水质特点对几种常用树脂进行了筛选, 从工作交换容量、反

收稿日期: 2012-03-29; 修回日期: 2012-04-27

基金项目: 中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目: 高含硅稠油污水回用锅炉先导试验研究(2010B-1307); 上海市科委-污水处理领域共性关键技术及产品研究(08DZ2290602); 上海市教委重点学科建设项目资助(J50502)

作者简介: 詹咏(1971-), 女, 江西南昌人, 博士, 副教授, 从事水污染控制工程、交通环境方面的教学与研究工作。

通讯作者: 董滨(1978-), 男, 山东青岛人, 副教授, 从事水污染控制方面的教学与研究工作。

应速率以及动力学模型等方面进行考察,从而优选出最适合稠油污水软化要求的树脂。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验仪器:电子天平;恒温振荡箱。
实验试剂:EDTA 标准溶液; NH_4Cl ;氨水;铬黑 T,所用试剂均为分析纯。

树 脂:凝胶型强酸树脂;大孔型强酸树脂;大孔型弱酸树脂;大孔型氨基膦酸螯合树脂;大孔型亚氨基二乙酸树脂。

1.2 树脂预处理

取适量的树脂置于树脂柱中,以 $1 \sim 2\text{BV/h}$ 的流速通入一定量的 $3\% \sim 5\%$ HCl 溶液,通入超纯水出水 pH 呈中性。然后以 $1 \sim 2\text{BV/h}$ 的流速通入一定量的 $3\% \sim 5\%$ NaOH 溶液,并浸泡 2 h,通入超纯水直至出水 pH 呈中性。

1.3 吸附动力学实验

将经过预处理后的并烘干后的五种树脂各称取 0.1 g 置于锥形瓶中,分别加入 200 mL 稠油污水二级过滤出水,置于 57°C 恒温振荡箱中,每隔 2 h 取锥形瓶上层清液进行测试,直至 24 h 后振荡平衡。测定吸附质的平衡质量浓度 C_e (mg/L),并以下式计算平衡吸附量^[6]:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m \tag{1}$$

式中: V 为溶液体积,L; m 为树脂质量,g。

1.4 稠油水质

本次实验均采用某油田高含硅二级过滤出水为

初始水质。初始水质条件如表 1。

表 1 高含硅二级过滤出水的水质指标 mg/L

水样	总硬度	总铁	pH	含油量	COD	腐殖质
二级滤池出水	79	0.33	8.33	32.63	374	125.8

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学模型

采用拟一级和拟二级反应动力学模型对吸附过程进行拟合,可对吸附行为有一定的预测。

拟一级反应动力学模型是进行固液吸附体系模拟分析的常用模型之一^[7],其方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

其中: q_t 为树脂的瞬时吸附容量, mmol/g ; t 为反应时间,h; q_e 为树脂的静态工作容量, mmol/g ; k_1 为反应速率, min^{-1} 。采用 q_t 对时间 t 作曲线图,可得出 q_e 以及 k_1 。

拟二级反应动力学模型也是描述吸附行为的一种常用模型^[7],其表达式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e}(t) \tag{4}$$

其中: q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_2 为准二级吸附反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。此式采用 t/q_t 对 t 作曲线图,可得出 q_e 以及 k_2 。

采用以上两种动力学模型对数据分别进行拟合,结果如图 1 和图 2,所得各参数列于表 2。

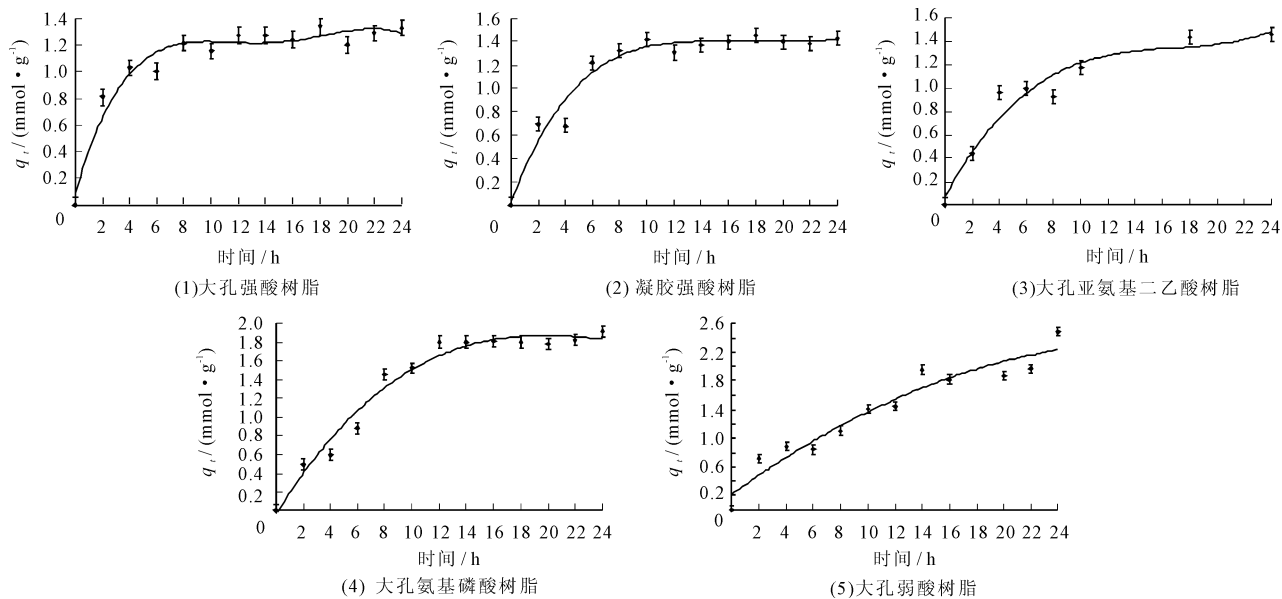


图 1 拟一级反应动力学模型

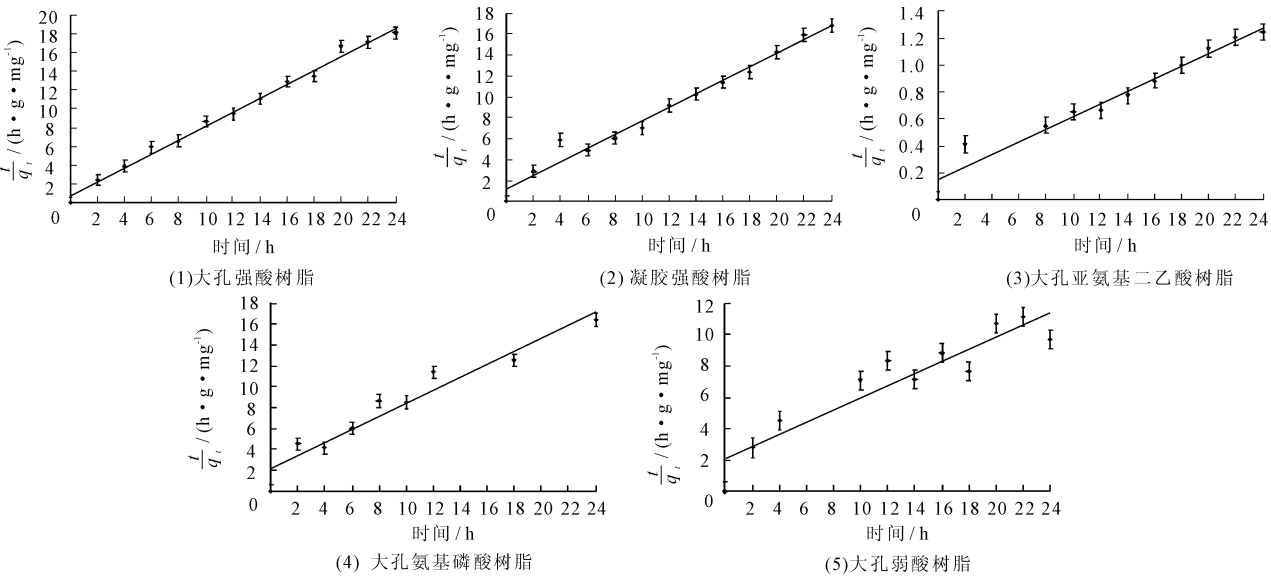


图2 拟二级反应动力学模型拟合

各种树脂按照拟一级和拟二级反应动力学模型拟合后的参数如表2。

表2 拟一级和拟二级反应动力学模型的参数

树脂	mmol/g, min ⁻¹					
	拟一级反应动力学			拟二级反应动力学		
	<i>q_e</i>	<i>k₁</i>	<i>R</i> ²	<i>q_e</i>	<i>k₁</i>	<i>R</i> ²
大孔强酸树脂	1.2566	0.1434	0.9640	1.3492	0.1448	0.9959
凝胶强酸树脂	1.4295	0.1587	0.9545	1.5432	0.1433	0.9885
大孔弱酸树脂	2.8940	0.1908	0.9359	2.5714	0.0738	0.9317
氨基磷酸树脂	2.0158	0.2359	0.9620	2.1303	0.1463	0.9790
亚氨基二乙酸树脂	1.4481	0.3822	0.9521	1.6115	0.3789	0.9673

根据表1中参数可得,拟二级反应动力学模型能更好的描述树脂对稠油污水的吸附行为,相关系数均大于0.93。可推测吸附系统符合准二级动力学模型。大多数情况下,拟一级反应动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段而不是整个阶段;而二级反应动力学模型假定限速步骤可能为化学吸附,适用于很多吸附研究^[5]。因此,将拟合系数高的结果列于表3。

表3 树脂的静态工作交换容量和反应速率

树脂	mg/g, g/(mg·min)	
	实际 <i>q_e</i>	<i>k₂</i>
大孔强酸树脂	1.3492	0.1448
凝胶强酸树脂	1.5432	0.1433
大孔弱酸树脂	2.8040	0.1908
大孔氨基磷酸树脂	2.1303	0.2907
大孔亚氨基二乙酸树脂	1.6115	0.3789

根据拟一级和拟二级反应动力学模型可知,大孔强酸、弱酸以及凝胶强酸树脂中,大孔弱酸树脂的工作

交换容量最大,;而大孔氨基磷酸树脂和大孔亚氨基二乙酸树脂相比,亚氨基二乙酸树脂的反应速率最快。

2.2 吸附控制机理判断

吸附过程通常可分为4个步骤^[8]: (1)在溶液中进行外扩散; (2)在吸附剂表面的液膜中进行膜扩散; (3)在吸附剂内部孔径中进行粒扩散; (4)吸附质在吸附剂上进行吸附和解吸。在以上4个步骤中,任何一个步骤都是控制吸附速率的因素。一般认为吸附过程是由粒内扩散和液膜扩散组成的。因此通过粒内扩散模型和液膜扩散模型两种动力学模型来考察树脂对稠油污水的吸附控制过程。

对于多孔吸附剂,进入毛孔的吸附分子或离子的扩散也是要考虑的过程,找到一个合适的的动力学模型。在许多情况下,颗粒内扩散控制的吸附吸收率:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \tag{5}$$

用*q_t*对*t*^{0.5}作图可得系数*k*^[3]。但是,(5)式代表一个简单的孔隙扩散动力学近似的孔隙尺寸,而不考虑可能产生的影响。

对于液膜扩散模型,当反应物通过吸附剂颗粒周围的液体薄膜流,在这个最慢的过程中确定的利率过程动力学,液膜扩散模型简单的公式如下:

$$\ln(1 - F) = -kt \tag{6}$$

式中: *F* = *q_t*/*q_e*, 如果 -ln(1 - *F*) 对时间*t*作图截距为0的话,则溶液中扩散方式由薄膜扩散控制。

对以上两种动力学模型进行数据拟合,结果如图3和4,所得的各参数列于表4。

各种树脂按照粒内扩散模型和液膜扩散模型拟合后的参数如表3。

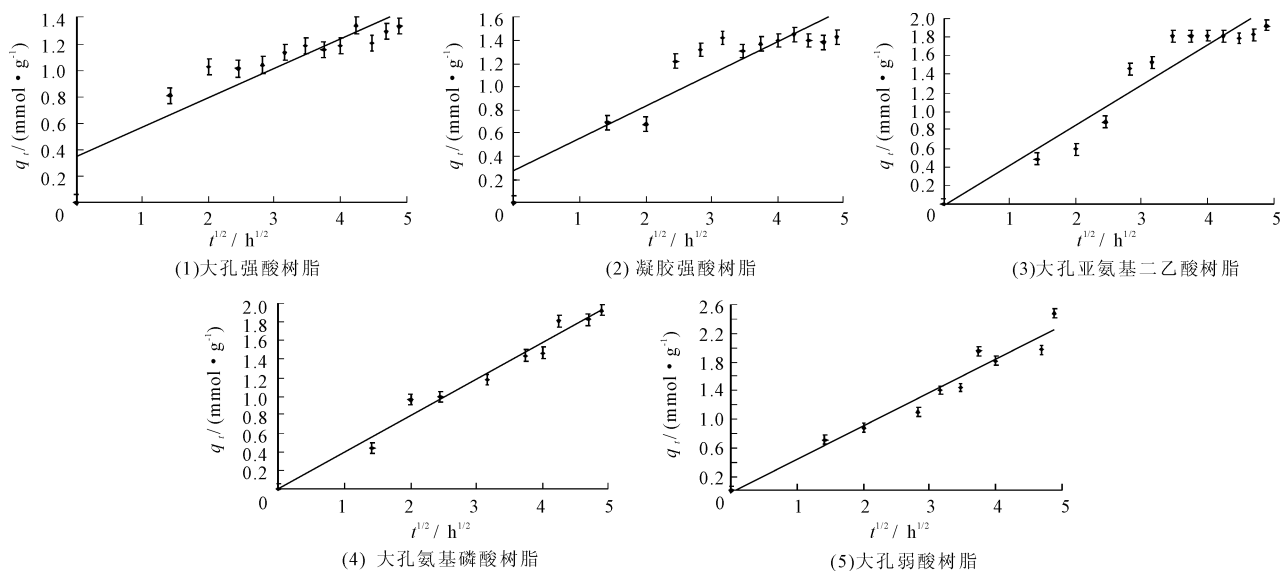


图 3 粒内扩散模型拟合

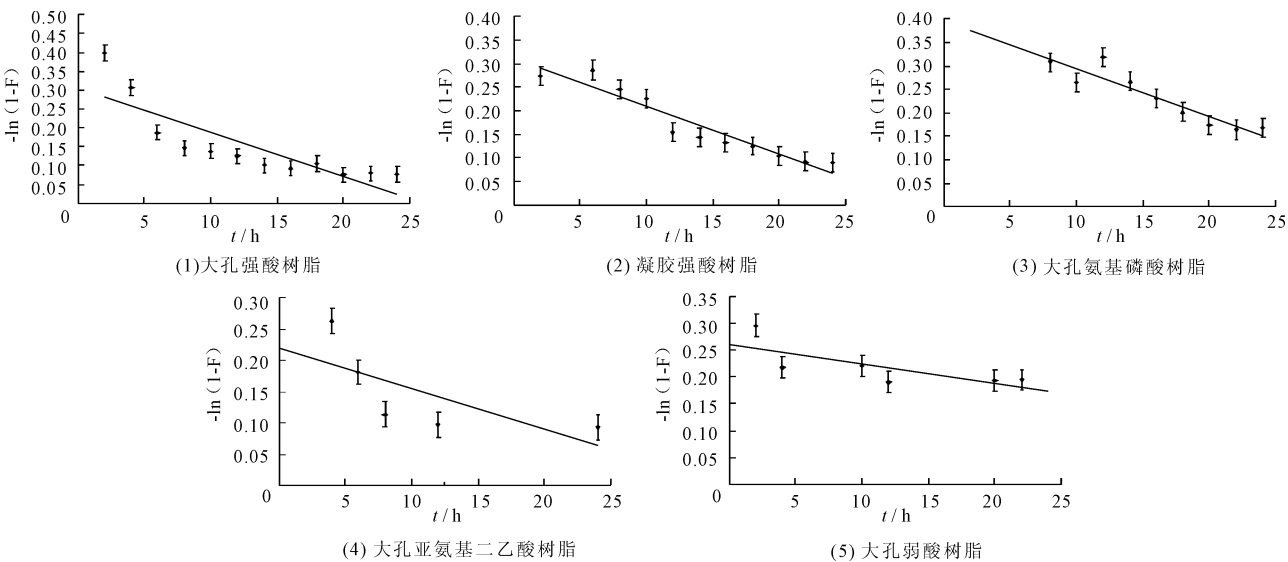


图 4 液膜扩散模型拟合

树脂	粒内扩散模型		液膜扩散模型	
	k	R^2	k	R^2
大孔强酸树脂	0.2203	0.9012	0.0118	0.8408
凝胶强酸树脂	0.2770	0.9048	0.0102	0.9554
大孔弱酸树脂	0.4676	0.9780	0.0037	0.7435
氨基磷酸树脂	0.4313	0.9549	0.0102	0.9310
亚氨基二乙酸树脂	0.3911	0.9782	0.0064	0.4964

由粒内扩散模型公式可知,如果树脂对稠油污水的吸附是由粒内扩散模型控制的,则 q_t 与 $t^{1/2}$ 的关系应是一条直线^[9]。由图 3 可知,5 种树脂的吸附过程均不能用粒内扩散模型来模拟,粒内扩散并不是吸附的控制步骤。由图 4 可知,对五组数据采用液膜扩散模型模拟得出的斜率均不为 0,因此,树脂对高含硅

二级过滤出水的吸附也并不是主要由液膜扩散控制。换言之,树脂对高含硅稠油污水的吸附过程没有主要的吸附控制过程,整个的吸附过程是由粒内扩散和液膜扩散共同控制。另外就反应速率而言,粒内扩散模型的反应速率均分别大于液膜扩散模型,而且粒内扩散模型的相关性系数高于液膜扩散模型的相关系数,因此扩散过程中吸附速率主要受粒内扩散控制,这主要是因为树脂内部为多孔结构,稠油污水在空隙内扩散达到吸附位点的速度受到了孔径的限制^[10],而且由于图形不过原点,因此还说明吸附还受到粒内外扩散的影响^[11]。

3 结 语

考察五种树脂对油田稠油污水的吸附性能,进

行了静态吸附实验,并使用五种动力学模型进行模拟,选取最适合油田稠油污水的树脂、最优动力学模型以及确定吸附机理,结果如下:①动力学研究表明,根据两种模型模拟的结果可得,拟二级反应动力学模型更适合模拟树脂对稠油污水的吸附过程。②树脂吸附扩散过程中的吸附速率受粒内扩散和液膜扩散共同控制,但主要受粒内扩散控制。③根据拟一级和拟二级反应动力学模型可知,大孔强酸、弱酸以及凝胶强酸树脂中,大孔弱酸树脂的工作交换容量最大;而大孔氨基磷酸树脂和大孔亚氨基二乙酸树脂相比,亚氨基二乙酸树脂的反应速率最快。

参考文献:

- [1] 张建鹏,刘如玲,盛兆琪. 乳化液的破乳与可生化性研究[J]. 上海环境科学, 1994, 13(10): 20-23.
- [2] 余志荣,陆晓千,陆 斌. 超滤法处理清洗乳化液废水的应用研究[J]. 上海环境科学, 2000, 19(1): 35-36.
- [3] Zouboulis A I, Avranas A. Treatment of oil-in-water emulsions by a coagulation agent and dissolved-air flotation[J]. Physico-chemical and Engineering Colloids. Surf A: Aspects, 2000, 172: 153-161.
- [4] 雷乐成. 油田稠油污水深度处理回用热采锅炉的软化处

理技术[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(4): 355-360.

- [5] 侯士兵,王亚林,贾金平. 用废阳离子树脂处理含油废水的研究[J]. 化工进展, 2004, 23(4): 393-396.
- [6] Kumar Y P, King P, Prasad V S R K. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper (II) ion from aqueous solution using tectona grandis L. f. Leaves Powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 1211-1217.
- [7] Chien S H, Clayton W R. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J. 198, 44: 265-268.
- [8] HO Y S, NG J C Y, McKAY G. Kinetic of pollutant sorption by biosorbents: review[J]. Separation and Purification Methods, 2000, 29(2): 189-232.
- [9] Allen S J, McKay G, Khader K Y H. Intrapatil diffusion of a basic dye during absorption onto sphagnum peat[J]. Environ Pollut, 1989, 56: 39-50.
- [10] 王学江,张全兴,李爱民. NDA-100 大孔树脂对水溶液中水杨酸的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 658-660.
- [11] 许光眉,施 周,邓 军. 石英砂负载氧化铁的表征及其除砷吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 607-612.

(上接第 101 页)

(4) 仿真流域的数据处理、模型调试方法的研究表明,我国目前的数据精度情况基本上可以满足 SPARROW 模型运行要求,而对模型模拟结果的分析表明该模型对我国流域尺度的水环境的评估与管理具有良好的支持作用。

致谢:感谢环境保护部环境规划院水环境部对模型模拟研究工作的支持和帮助。

参考文献:

- [1] Schwarz G E, Hoos A B, Alexander R B, et al. The SPARROW surface water quality model theory, application and user documentation[M]. U. S. Geological Survey, Techniques and Methods. 2006.
- [2] Smith Richard A, Schwarz Gregory E, Alexander Richard B. Regional interpretation of water quality monitoring data[J]. Water Resources Research, 1997, 33(12): 2781-2798.
- [3] Smith Richard A, Schwarz Gregory E, Alexander Richard B, et al. Differences in phosphorus and nitrogen delivery to the gulf of mexico from the mississippi river basin[J]. Environmental Science Technology, 2008, 42: 822-830.
- [4] Richard Bridge Moore, Craigm Johnston, Keith W Robinson, et al. Estimation of total nitrogen and phosphorus in New England streams using spatially referenced regression models[R]. U. S. Geological Survey, Scientific investiga-

tions report, 2004, 5012.

- [5] Brakebill John W, Ator Scott W, Schwarz Gregory E. Sources of suspended-sediment flux in streams of the Chesapeake watershed: a regional application of the SPARROW model[J]. Journal of American water resources association, 2010, 46(4): 757-776.
- [6] Alexander Richard B, Elliott Alexander H, Shankar Ude, et al. Estimating the sources and transport of nutrients in the Waikato River basin, New Zealand[J]. Water Resources Research, 2002, 38(12): 1268.
- [7] Grizzetti B, Bouraoui F, Marsily G de, et al. A statistical method for source apportionment of riverine nitrogen loads[J]. Journal of Hydrology, 2005, 304: 302-315.
- [8] 吴在兴,王晓燕. 流域空间统计模型 SPARROW 及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 87-89.
- [9] Maidment D R. Arc Hydro: GIS for water resources[M]. ESRI Press, 2002.
- [10] Richard B Alexander, Richard A Smith and Gregory E Schwarz. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico[J]. Nature, 2000, 403: 758-761.
- [11] Preston Stephen d, Smith Richard A, Schwarz Gregory E, et al. Spatially referenced regression modeling of nutrient loading in the Chesapeake bay watershed[R]. U. S. Geological Survey, Scientific investigations report.